

Koboltin ja kuparin määrittäminen pyyhintänäytteistä ICP-OES-tekniikalla

Toni Markkanen

Kandidaatintutkielma

Kemian tutkinto-ohjelma

Oulun Yliopisto

2020

Sisällysluettelo

1. Johdanto	3
2. Pyyhintänäyteenalytiikka	4
2.1. Pyyhintänäyttemenetelmä.....	4
2.1.1. Pyyhintänäytteenotto.....	5
2.1.2. Pyyhintänäytteiden liuotus.....	7
2.1.3. Pyyhintänäytteiden tutkimuksia.....	9
2.2. Koboltti ja kupari pyyhintänäyteenalytiikassa sekä niiden kontaminaatioriskit	13
2.2.1. Koboltti	14
2.2.2. Kupari.....	15
3. ICP-OES.....	16
3.1. Näytteen syöttöyksikkö	17
3.1.1. Sumutin.....	17
3.1.2. Sumutuskammio	19
3.2. Induktiivisesti kytketty plasma (ICP) - plasmayksikkö.....	20
3.3. Emissiospektrometri	21
3.3.1. Optiikka.....	21
3.3.2. Detektori	23
3.4. Häiriöt ICP-OES-tekniikassa sekä niiden minimointi	24
3.4.1. Näytteen syötön häiriöt	25
3.4.2. Spektraaliset häiriöt.....	25
3.4.3. Häiriöiden minimointi.....	27
4. Yhteenveto.....	29
5. Lähdeviitteet	30

1. Johdanto

Koboltti ja kupari ovat elimistöön joutuessaan haitallisia aineita ja niiden terveysvaikutukset ihmisille voivat olla jopa hengenvaarallisia. Koboltin ja kuparin runsas käyttö varsinkin teollisuudessa aiheuttavat pakostakin altistumista niiden erittäin haitallisille pölymäisille yhdisteille. Tämän vuoksi on todella tärkeää seurata ja tarkkailla näiden alkuaineiden pitoisuuksia esimerkiksi teollisuushallin ilmassa sekä pinnoilla, jotta niiltä osataan suojautua tarvittavien suojarusteiden avulla.

Pyyhintänäyteenanalytiikkaa on pitkään käytetty erilaisten kontaminaatiotekijöiden ja epäpuhtauksien seurantaan, mutta sen hyödyntäminen teollisuudessa on pääosin alkanut vasta viime vuosien aikana. Pyyhintänäytemenetelmän avulla saadaan helposti kerättyä pölymäisiä näytteitä ja menetelmän suurimmat edut ovat nopea näytteenotto sekä useat näytteenkäsittelymenetelmät kiinteän pyyhintänäyteliinan saattamisessa liuosmaiseen muotoon.

ICP-OES (induktiivisesti kytketty plasma optinen emissiospektrometria) on yleisesti käytetty mittaustekniikka epäorgaanisessa analytiikassa. Sen avulla on mahdollista määrittää nopeasti ja helposti jopa kymmeniä alkuaineita samanaikaisesti todella alhaisilla pitoisuuksilla. Tekniikka perustuu plasman kykyyn hajottaa molekyylit atomeiksi ja ioneiksi, jonka jälkeen plasman korkea energia virittää ne ylemmille viritystiloille, joiden purkautuessa vapautuva emissiosäteily jaetaan eri aallonpituuksiin ja mitataan emissiospektrometrin avulla. Suurimman haasteen ICP-OES-tekniikassa aiheuttavat spektraaliset häiriöt sekä niiden minimointi luotettavien tulosten saamiseksi.

Tässä tutkielmassa luodaan katsaus pyyhintänäyteenanalytiikkaan yleisellä tasolla ja tarkastellaan koboltille ja kuparille tehtyjä tutkimuksia pyyhintänäytteiden osalta. Lisäksi tutkielmassa käsitellään koboltin ja kuparin kontaminaatioriskejä sekä terveyshaittoja. Lopuksi perehdytään ICP-OES-tekniikan teoriaan, häiriöihin ja häiriöiden minimointiin.

2. Pyyhintänäyteenanalytiikka

Epäpuhtauksien kerääminen ja analysointi erilaisilta pinnoilta voidaan suorittaa pyyhintänäytteiden avulla. Tekniikka on todella yleinen ja tärkeä epäpuhtauksien kvantitatiivisen ja kvalitatiivisen analyysin kannalta monissa eri kohteissa, kun halutaan tutkia erilaisten pintojen ja tasojen kontaminaatioita. Tekniikan suurimpia etuja ovatkin näytteenoton nopeus ja helppous.¹⁻³ Tämän lisäksi tekniikan avulla on helppo selvittää mitä alkuaineita ja/tai yhdisteitä pyyhityllä pinnalla oikein on. Pyyhintänäyteenanalytiikkaa hyödynnetään esimerkiksi yleisen hygienian seurantaan teollisuudessa^{3,4} ja monissa muissa vastaavissa sovellutuksissa.

2.1. Pyyhintänäytemenetelmä

Pyyhintänäytemenetelmällä on alun perin seurattu lyijyn pitoisuuksia teollisuudessa ja kodeissa, joissa se aiheutti useita terveyshaittoja kulkeutuessaan hengitysilman kautta ihmiskehoon.^{2,5} Tämän vuoksi pyyhintänäytemenetelmä soveltuukin pääasiassa pölymäisessä muodossa olevan näytteen keräämiseen. Menetelmän periaatteena on pyyhkiä jokin vaakasuora taso, jonka päälle pölyä on kertynyt. Tason pyyhkiminen tapahtuu käyttäen pyyhintänäyteliinaa, jolla tasoa pyyhitään jonkin tietyn menetelmän ohjeita noudattaen. Pyyhintänäyteliinaan kerääntynyt näytepöly saatetaan nestemäiseen muotoon liuottamalla koko pyyhintänäyteliina hapon tai happoseoksen avulla. Tämän jälkeen liuosmuodossa oleva näyte voidaan analysoida esimerkiksi ICP-OES:n avulla.⁶ Tuloksina saadaan näytepölyn sisältämien alkuaineiden pitoisuudet pyyhittyä pinta-alaa kohti, jolloin saadaan arvio siitä, kuinka paljon eri alkuaineita pöly sisältää jollakin tietyllä alueella. Tämä tulos taas voidaan suhteuttaa suurempaan mittakaavaan, kun halutaan arvioida pölyn alkuainekoostumuksia esimerkiksi teollisuushallin koko lattian pinta-alalla. Tuloksia ei kuitenkaan voida suhteuttaa suoraan ilman pölykoostuvuuteen, vaan tämä vaatii tuloksien soveltamista.² Menetelmän suurimmat edut ovat todella helppo näytteenotto, näytteenoton nopeus sekä samanaikainen näytteenotto usealle eri alkuaineelle.^{1-3,5,6}

2.1.1. Pyyhintänäytteenotto

Pyyhintänäytteenottoon käytetään tavallisesti näytteenottoa varten suunniteltua pyyhintänäytteenottoasettiä. Perinteinen pyyhintänäytteenottoasetti on esitetty kuvassa 1. Pyyhintänäytteenottoasetti sisältää kosteutetun ja suojapakkaukseen pakatun pyyhintänäyteliinan, näyteliinan säilytysastian sekä näytteenottokehikon.^{2,6} Pyyhintänäyteliina on valmiiksi kosteutettu, jotta siihen kerääntyvä näytepöly tarttuu siihen kunnolla kiinni. Tällöin näytepöly ei irtoa ja varise pois pyyhintänäyteliinasta näytteenoton tai jonkin muun menetelmän vaiheen yhteydessä. Tällä tavoin kaikki pyyhintänäyteliinaan kerääntynyt näytepöly saadaan analysoitua.^{1,3,7}

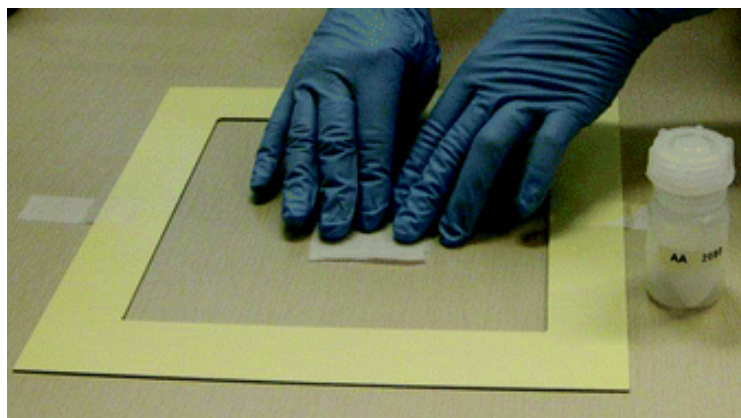


Kuva 1. Pyyhintänäytteenottoasetti.⁸

Pyyhintänäytteenottoon suunniteltuja pyyhintänäyteliinoja on saatavilla useita merkkejä monelta eri valmistajalta,¹⁻³ joista kaikista tunnetuin ja suosituin on Ghost WipeTM-merkkinen pyyhintänäyteliina. Näytteenotto tapahtuu pyyhkimällä pyyhintänäyteliinalla jokin näytteenottokohteena oleva vaakasuora taso, joka voi olla esimerkiksi pölyävän paikan seinään kiinnitetty tietyn pinta-alan kokoinen levy, jonka päälle pölyä kertyy esimerkiksi prosessista aiheutuvan kontaminaation seurauksena.^{1-3,5,6} Tavallisesti pyyhittävä levy on valmistettu jostakin metallista.⁶ Näytteenottoon voidaan käyttää useaa eri pyyhintämenetelmää tarpeen mukaan. Kvalitatiivisessa analyysissä näytteenottoon riittää

yleensä pelkkä kertapyyhkäisy, kun taas kvantitatiiviseen analyysiin on käytettävä joko niin kutsuttua ”s-pyyhintää” tai pyyhkimällä kohde useaan otteeseen taittaen pyyhintänäyteliina siten, että siihen kerääntynyt näytepöly jää taitteen sisäpuolelle.¹⁻⁶

Pyyhintänäyte voidaan kerätä myös joltakin muulta vaakasuoralta tasolta, esimerkiksi pöydältä. Tällöin näytteenotossa on käytettävä apuna kehikkoa, jonka sisäpuolelle jäävän pyyhittävän alueen pinta-ala vastaa seinään kiinnitetyn levyn pinta-alaa.^{1,3,6} Pyyhintänäytteenottamista kehikon avulla on esitetty kuvassa 2.



Kuva 2. Pyyhintänäytteenotto kehikon avulla.¹²

Eräs harvinaisemmin käytetty menetelmä pyyhintänäytteenottoon on näytteen kerääminen suoraan iholta.^{9-11,13} Menetelmää käytetään silloin, kun halutaan tutkia ilmassa olevia iholle haitallisia aineita, jotka saattavat iholle joutuessaan aiheuttaa esimerkiksi allergisia reaktioita tai ihon ärsytystä.^{7,9,14,15} Menetelmä soveltuu raskasmetalliyhdisteiden pölyjen lisäksi myös muille helposti ilmassa leviävillä aineilla, kuten erilaisille myrkyille ja torjunta-aineille.⁷ Näytteenottoon iholta voidaan käyttää perinteistä pyyhintänäyteliinaa, mutta myös muunlaisia näytteenottimia voidaan hyödyntää, esimerkiksi puuvillasta valmistettua puhdistusliinaa tai jopa sideharsosta leikattua kankaanpalasta.⁷ Muunlaisia näytteenottimia käytettäessä on pyyhintänäytteenottimen kostuttamisesta huolehdittava itse ja tähän voidaan käyttää useita erilaisia liuoksia kuten deionisoitua vettä tai laimeita happoja.^{7,14,15} Lisäksi on oltava varmoja siitä, että näytteenotin varmasti liukenee kunnolla happoliuotuksen yhteydessä.

Näytteenoton jälkeen pyyhintänäyteliina siirretään sen säilytysastiaan. Yksi suosituimmista säilytysastioista pyyhintänäyteliinalle on DigiPREP-putki.² Sen avulla näytteenkäsittely voidaan suorittaa samassa astiassa ilman, että pyyhintänäyteliinaa tarvitsee siirtää astiasta toiseen. Jos pyyhintänäyteliinaa kuitenkin joudutaan siirtämään alkuperäisestä säilytysastiasta, on näytteen mahdollisen kontaminoitumisen kanssa oltava erityisen tarkkana.^{1,3} Pyyhintänäyteliinaa ei tule siirtää toiseen astiaan käsillä, vaan apuna on käytettävä esimerkiksi puhtaita teflon-pinsettejä.^{3,6}

Luotettavien tulosten saamiseksi on näytteenotossa kiinnitettävä erityisen paljon huomiota siihen, että näytteet eivät kontaminoidu missään menetelmän vaiheessa. Tämän vuoksi näytteenotossa on suositeltavaa käyttää puhtaita suojakäsineitä, ja jos näytteitä otetaan useita kappaleita, on seuraavaan näytteenottoon vaihdettava puhtaat suojakäsineet. Lisäksi on myös varmistettava, että pyyhintänäyteliinan säilytysastia on puhdas.^{5,6}

2.1.2. Pyyhintänäytteiden liuotus

Pyyhintänäytteiden liuotuksen tarkoituksena on tiettyjen analyyttien, tässä tapauksessa koboltin ja kuparin poistaminen kiinteästä pyyhintänäyteliinasta sekä niiden saattaminen liuosmaiseen muotoon, jotta pyyhintänäytteen analysointi voidaan suorittaa ICP-OES:n avulla. Pyyhintänäytteiden yksi suurimmista eduista on niiden useat erilaiset liuotusmahdollisuudet. Liuottaminen tapahtuu korkeassa lämpötilassa vahvojen happojen avustuksella.⁵ Tavallisimmat happoseokset, joita liuotukseen käytetään ovat fluorivetyhapon ja typpihapon seos^{2,9}, rikkihapon ja typpihapon seos, sekä kuningasvesi.⁶ Joissakin tapauksissa happojen lisäksi liuotuksen apuna käytetään vetyperoksidia, joka tehostaa hapettavia olosuhteita.²

Tehokkaan liuotuksen edellytyksenä on liuotuksen tapahtuminen korkeassa lämpötilassa. Tavallisin liuotusaika pyyhintänäyteliinalle on 1–2 tuntia. Pyyhintänäyteliina voidaan liuottaa perinteisin menetelmin Erlenmeyer-kolvissa tai jossain muussa lasiastiassa kuuman levyn päällä.⁶ Toinen yleinen tapa liuottaa pyyhintänäyteliinat, on DigiPREP-laitteen avulla. Kuvassa 3 on esitetty DigiPREP Jr-laite, joka on sarjan pienikokoinen malli. DigiPREP-

laite on todella suosittu ICP-analyysien näytteiden käsittelyssä ja sen avulla saadaan useita pyyhintänäyteliinoja liuotettua samanaikaisesti ja koko liuotusprosessi pyyhintänäyteliinalle voidaan suorittaa samassa astiassa, eli DigiPREP-putkessa. Tällöin vältetään pyyhintänäyteliinan siirtämiseltä astiasta toiseen, jolloin näytteen kontaminoitumisriski pienenee huomattavasti.²



Kuva 3. DigiPREP Jr-laite (muokattu).¹⁶

Pyyhintänäyteliina on myös mahdollista liuottaa mikroaaltouunihajotuksen avulla.⁹ Mikroaaltouunihajotusta käytettäessä liuottavana happona on tavallisesti fluorivetyhappo, joka saadaan vaarallisuutensa vuoksi pidetty suljetussa astiassa lähes koko liuotuksen ajan.

Liuotuksen jälkeen näyteliuos on vielä suodatettava ennen ICP-analyysiä, koska kaikki pyyhintänäyteliinat eivät hajoa täydellisesti liuotuksen aikana. Suodatuksia voidaan joutua tekemään useampia kuin yksi riippuen siitä, kuinka hyvin pyyhintänäyteliina on liuennut happoihin. Esimerkiksi Ghost WipeTM-pyyhintäliinat hajoavat lähes täydellisesti liuotusvaiheessa ja näyteliuokselle riittääkin vain yksi suodatus.^{2,5} Menetelmässä suositetaan juurikin sellaisia pyyhintänäyteliinoja, jotka liukenevat happoihin lähes kokonaan, sillä tämä

nopeuttaa näytteenkäsittelyvaihetta huomattavasti. Näytteenkäsittely onkin pyyhintänäytemenetelmän pisin vaihe.⁵

2.1.3. Pyyhintänäytteiden tutkimuksia

Pyyhintänäytteenotto on erittäin hyödyllinen menetelmä kvalitatiivisen analyysin suorittamiseen, mutta kvantitatiiviset analyysit vaativat vielä lisää tutkimusta.^{1,3,6} Koboltille ja kuparille on tutkittu näytteenoton tehokkuutta ja pyyhkimisen onnistumista. Taulukoissa 1 ja 2 on esitetty rinnakkaistulokset kuudelle 100 cm² kokoisen lasilevyn pyyhintänäytteille. Lasilevyille oli asetettu tietty määrä koboltti- ja kuparipitoista standardiliuosta, jonka annettiin kuivua ennen pyyhkimistä. Lasilevy pyyhittiin Ghost WipeTM-pyyhintänäyteliinalla kolme kertaa ja jokaisen pyyhkäisyn välissä pyyhintänäyteliina taitettiin keskeltä siten, että näyteliinan kontaminaatiopuoli jäi taitteen sisäpuolelle. Pyyhintänäytteet liuotettiin kuningasvedellä ja saatujen näyteliuosten analysointi suoritettiin ICP-OES:lla. Tulokset korjattiin blank-näytteiden tuloksilla.⁶

Taulukko 1. Näytteenottimen keräystehokkuus koboltille Ghost WipeTM-pyyhintälinalla.⁶

Teoreettinen (µg/100 cm ²)	Talteen kerätty (µg/100 cm ²)	Saanto (%)
200	182,1	91,0
200	182,0	91,0
200	190,6	95,3
200	187,5	93,8
200	187,8	93,9
200	162,8	81,4

Taulukko 2. Näytteenottimen keräystehokkuus kuparille Ghost Wipe™-pyyhintäliinalla.⁶

Teoreettinen (µg/100 cm ²)	Talteen kerätty (µg/100 cm ²)	Saanto (%)
200	194,1	97,0
200	193,1	96,8
200	200,7	100,4
200	195,6	97,9
200	197,3	98,6
200	172,5	86,2

Taulukoiden 1 ja 2 saantoprosentteja tarkasteltaessa huomataan, että lähes jokaisella näytteellä kaikkea alustalle asetettua kobolttia ei ole näytteenoton yhteydessä saatu kerättyä talteen ja saatujen tulosten pitoisuudet ovat paljon pienempiä mitä niiden kuuluisi olla. Tämän vuoksi kvantitatiiviset analyysit aiheuttavat epävarmuutta ja ovat pyyhintänäytteiden osalta vielä tutkimuksen alla.

Toinen tärkeä pyyhintänäytteenottomenetelmän ominaisuus, joka vaatii lisää tutkimusta, on näytteenoton toistettavuus. Taulukoissa 3 ja 4 on esitetty tulokset kahden kemistin suorittamille näytteenotoille. Näytteenotto koboltille ja kuparille sekä pyyhintänäytteiden liuotus suoritettiin samalla menetelmällä kuin aikaisemmassa tutkimuksessa, mutta näytteenoton ja liuotuksen suorittaneet kemistit eivät olleet mukana menetelmän kehittämisessä. Näyteliuosten analysointi suoritettiin ICP-OES:lla ja tulokset korjattiin blank-näytteiden tuloksilla.⁶

Taulukko 3. Pyyhintänäytteenoton toistettavuus koboltille.⁶

	Kemisti 1		Kemisti 2	
Teoreettinen ($\mu\text{g}/100\text{ cm}^2$)	Talteen kerätty ($\mu\text{g}/100\text{ cm}^2$)	Saanto (%)	Talteen kerätty ($\mu\text{g}/100\text{ cm}^2$)	Saanto (%)
200	182,1	91,1	183,5	91,8
200	179,5	89,7	185,5	92,9
200	173,3	86,6	185,4	92,7
200	187,6	93,8	185,0	92,5
200	190,5	95,2	188,2	94,1
200	184,0	92,0	182,5	91,2
Suhteellinen Keskiahajonta (%)	4,0	-	1,1	-

Taulukko 4. Pyyhintänäytteenoton toistettavuus kuparille.⁶

	Kemisti 1		Kemisti 2	
Teoreettinen ($\mu\text{g}/100\text{ cm}^2$)	Talteen kerätty ($\mu\text{g}/100\text{ cm}^2$)	Saanto (%)	Talteen kerätty ($\mu\text{g}/100\text{ cm}^2$)	Saanto (%)
200	196,0	98,0	189,5	94,8
200	193,3	96,9	190,4	95,2
200	185,1	92,5	189,6	94,8
200	198,9	99,5	188,2	94,0
200	202,3	101,2	190,7	95,3
200	195,4	97,7	185,6	92,7
Suhteellinen keskiahajonta (%)	3,0	-	1,0	-

Eräs tärkeä ominaisuus, jota pyyhintänäytteenottomenetelmälle on myös tutkittu, on pyyhintänäyteliinojen säilyvyys varastoinnin yhteydessä. Tutkimuksessa valmistettiin aikaisemmin esitettyjen tutkimusten kanssa samalla menetelmällä koboltille sekä kuparille 12 omaa näytettä, joissa pyyhintänäyteliinoiniin asetettiin tunnettu määrä kobolttia ja kuparia. Näytteet analysoitiin kolmena rinnakkaisnäytteenä neljän eri ajanjakson jälkeen. Näytteiden säilytys analyysipäivien välillä tapahtui varastossa huoneenlämpötilassa. Taulukoissa 5 ja 6 on esitetty eri ajanjaksojen jälkeen analysoitujen näytteiden säilytysajat sekä näytteiden saantoprosentit.⁶

Taulukko 5. Varastointitestin tulokset koboltille.⁶

Säilytysaika (pv.)	Saanto (%) kolmelle rinnakkaisnäytteelle		
0	94,8	95,9	96,7
5	93,6	96,6	94,3
10	93,2	92,7	95,6
15	97,4	98,4	97,4

Taulukko 6. Varastointitestin tulokset kuparille.⁶

Säilytysaika (pv.)	Saanto (%) kolmelle rinnakkaisnäytteelle		
0	95,7	96,6	98,2
5	95,9	97,8	96,3
10	96,3	93,8	96,6
15	96,8	97,8	96,8

Pyyhintänäyttemenetelmän osalta on myös tutkittu, kuinka stabiileja liuotettujen pyyhintänäytteiden näyteliuokset ovat. Taulukoissa 7 ja 8 on esitetty tulokset liuotettujen pyyhintänäytteiden stabiilisuustutkimukselle. Tutkimus suoritettiin samalla menetelmällä aikaisemmin esitettyjen tutkimusten kanssa. Pyyhintänäytteenotto suoritettiin neljälle rinnakkaiselle koboltti- ja kuparinäytteelle, jonka jälkeen pyyhintänäytteet liuotettiin ja

saadut näyteliuokset analysoitiin ICP-OES:lla. Tämän jälkeen näyteliuoksia säilytettiin varastossa huoneenlämmössä seitsemän päivää, jonka jälkeen näyteliuokset analysoitiin uudestaan. Analyysien tuloksina saatuja saantoprosentteja verrattiin keskenään.⁶

Taulukko 7. Näyteliuosten stabiilisuus koboltille.⁶

Saanto (%)	Saanto 7 pv. jälkeen (%)	Eroavaisuus saannossa (%)
98,2	98,3	0,1
98,1	98,7	0,6
93,7	94,0	0,3
97,7	97,7	0,0

Taulukko 8. Näyteliuosten stabiilisuus kuparille.⁶

Saanto (%)	Saanto 7 pv. jälkeen (%)	Eroavaisuus saannossa (%)
98,0	96,8	1,2
97,4	95,9	1,5
93,4	91,9	1,5
97,4	95,8	1,6

Taulukoissa 7 ja 8 esitettyjen tulosten perusteella voidaan todeta, että liuotetuista pyyhintänäyteliinoista saadut näyteliuokset pysyvät melko stabiileina viikon mittaisen varastoinnin jälkeen. Silti, jos näytteenkäsittelyä pyyhintänäyteliinoille ei ole mahdollista suorittaa lähellä näytteenottopäivää, suositellaan näytteiden säilyttämistä kiinteänä pyyhintänäyteliinana näyteliuoksen sijaan.⁶

2.2. Koboltti ja kupari pyyhintänäyteanalytiikassa sekä niiden kontaminaatoriskit

Koboltti ja kupari ovat molemmat aineita, joiden pöly sekä pölymäiset yhdisteet ovat todella haitallista ihmisten terveydelle. Tämän vuoksi on todella tärkeä tietää, kuinka paljon näitä aineita on esimerkiksi teollisuushallin pinnoilla sekä hengitysilmassa, jotta näiltä aineilta

osataan suojautua tarpeellisten suojavälineiden avulla ja että työntekijöiden työperäistä koboltti- ja kuparialtistumista voidaan seurata ja arvioida.

2.2.1. Koboltti

Koboltti on teollisuudesta laajalti käytetty alkuaine ja koboltin sekä sen yhdisteiden suurimpia käyttökohteita ovat erilaiset työkalut sekä litiumioniakkuteollisuus. Kobolttisuoloja käytetään väriaineena keramiikka- ja lasiteollisuudessa ja lisäksi kobolttia voidaan myös käyttää pigmenttinä useissa eri sovellutuksissa. Lähes jokaisessa näistä käyttökohteista koboltti on yleensä hienojakoisena pölynä, jolloin pienen partikkelikokonsa vuoksi se leviää helposti ympäristöön ja hengitysilmaan aiheuttaen näin kontaminaatoriskin ympäristölle ja sen seurauksena terveysriskin ihmisille.^{17,18}

Kobolttipöly on ihmiskehoon joutuessaan todella haitallista terveydelle ja koboltin onkin todettu aiheuttavan useita eri sairauksia, joista kaikista tunnetuimmat ovat keuhkosityöpä ja astma. Koboltin on myös todettu aiheuttavan monia muita hengityselimien sairauksia ja lisäksi koboltti voi myös aiheuttaa perimäaurioita. Iholle joutuessaan kobolttipöly saattaa aiheuttaa allergisen reaktion koboltti-ihottuman muodossa.¹⁰ Sisälle ihmiskehoon koboltti kulkeutuu pääasiassa hengityselimien kautta imeytymällä, mutta kulkeutumista elimistöön voi myös tapahtua ruoansulatuskanavan ja ihon kautta.^{11,17-21} Kobolttipöly voi myös kulkeutua työtilojen lattialta esimerkiksi työkenkien mukana valvomon tai taukotilojen lattioille joista se leviää näiden tilojen hengitysilmaan.²² Useiden vakavien terveyshaittojensa vuoksi on tärkeä tietää, kuinka paljon kobolttia esimerkiksi teollisuushallin pinnoilla ja ilmassa oikein on, jotta siltä osataan suojautua tarpeellisten suojavälineiden avulla ja lisäksi osataan arvioida työntekijöiden työperäisen kobolttialtistumisen määrää tietyillä aikaväleillä.^{19,21}

Työterveyslaitos on esittänyt koboltin altistumisen toimenpideraja-arvoksi virtsasta 130 nmol/l, joka vastaa kahdeksan tunnin altistumista kobolttipitoisuudelle 0,010 mg/m³. Tämän analyysin tulokset korjataan suomalaisten työntekijöiden keskimääräisen virtsan suhteellisen tiheyden avulla, joka on noin 1,021 g/l. Koboltin ja sen yhdisteiden suuren

mahdollisen keuhkosyöpäriskin vuoksi työterveyslaitos on suositellut toimenpideraja-arvoa laskettavaksi viiteraja-arvoon 25 nmol/l.¹⁸

2.2.2. Kupari

Myös kuparia hyödynnetään teollisuudessa paljon ja sen suurimmat käyttökohteet ovatkin elektroniikassa, vesiputkissa ja rakennusteollisuudessa. Tämän lisäksi kuparia voidaan myös käyttää väriaineena lasiteollisuudessa, jossa erilaiset kuparisuolat ovat tyypillisesti todella hienojakoisena pölynä. Kuparia esiintyy maaperässä tavallisesti muiden raskasmetallien, esimerkiksi koboltin kanssa.²³

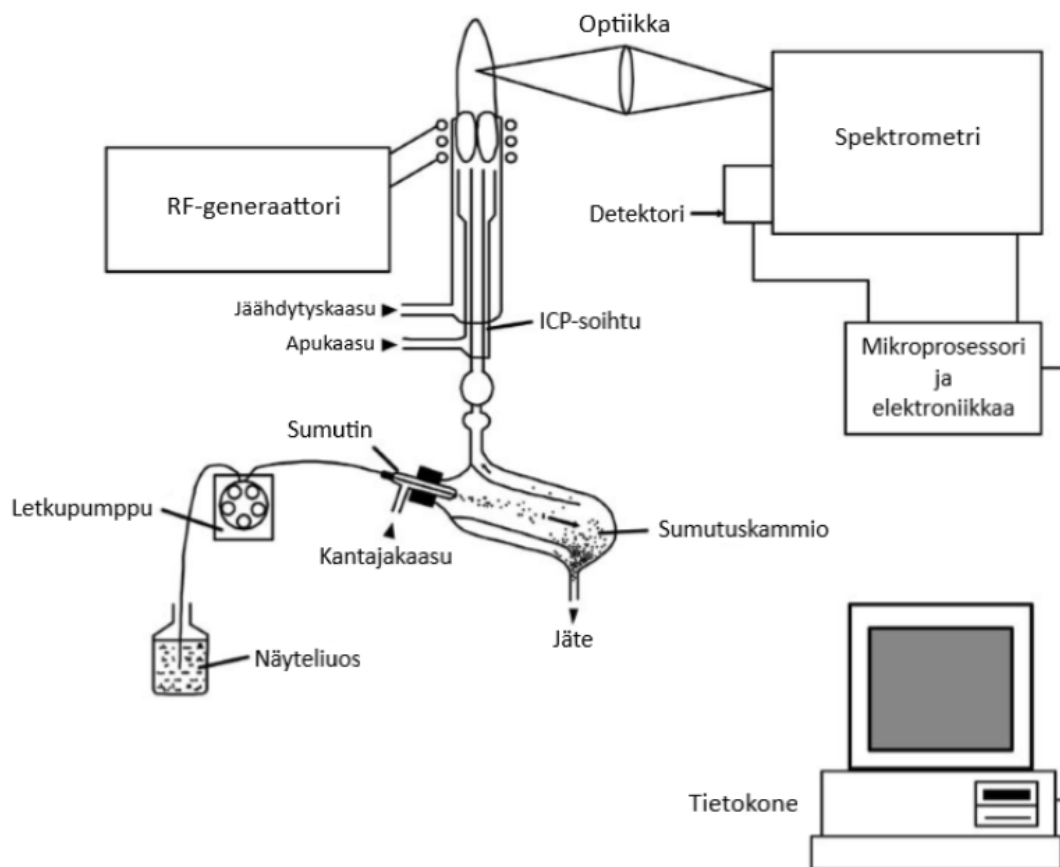
Koboltin tavoin myös kuparipölyllä ja sen epäorgaanisten yhdisteiden pölymäisillä muodoilla voi olla vakavia terveysvaikutuksia pitkäaikaisen altistumisen seurauksena. Enimmäkseen kuparipöly kulkeutuu ihmiskehoon hengitysteiden kautta, josta se imeytyy elimistöön erittäin tehokkaasti, mutta kupari imeytyy elimistöön tehokkaasti myös ruoansulatuskanavan kautta.^{19,24} Ruoansulatuskanavasta elimistöön imeytyneelle kuparille on tyypillistä kerääntyä maksaan ja myös joissain tapauksissa munuaisiin, jolloin seurauksena saattaa olla maksan ja munuaisten vajaatoimintaa tai muunlaisia maksa- ja munuaisvaurioita.²⁴ Kuparipölyllä on useita erilaisia vaikutuksia hengityselimien toimintaan, joista kaikista tunnetuin on niin kutsuttu ”metallikuume”, jota saattaa ilmentyä, kun henkilö on altistunut kuparihuuruille (kuparioksidi) tai kuparipölylle. Tavallisimmat oireet ovat kuume, yskeminen, kurkun punoitus ja pahoinvointi. Myös useat muut hengitysteiden oireet ovat mahdollisia. Pölymäiset kupariyhdisteet saattavat myös iholle joutuessaan aiheuttaa allergisia reaktioita tai ihon ärsytystä, punoitusta ja kutiamista.^{19,23-24}

Kuparin ja sen epäorgaanisten yhdisteiden HTP-arvoksi (haitallisiksi tunnetut pitoisuudet) on asetettu kahdeksan tunnin työpäivän aikana altistuminen enimmillään pitoisuudelle 0,020 mg/m³. Tämä asetus on tullut voimaan vuonna 2016.²⁵ Pitkäaikainen altistuminen suuremmille pitoisuuksille johtaa todennäköisesti vakavien kroonisten terveyshaittojen kehittymiseen.

3. ICP-OES

ICP-OES-tekniikka (induktiivisesti kytketty plasma optinen emissiospektrometria) soveltuu erittäin hyvin epäorgaanisten metalliyhdisteiden analysointiin ja sen avulla voidaan määrittää todella alhaisia alkuainepitoisuuksia. Tässä kappaleessa ICP-OES-analytiikka on rajattu tutkielmassa käsiteltyihin alkuaineisiin eli kobolttiin ja kupariin.

ICP-OES-laitteisto koostuu useasta eri osasta: näytteensyöttöyksiköstä, plasmayksiköstä, optiikasta, spektrometriosasta ja detektorista.²⁶⁻²⁹ Tavanomainen ICP-OES-laitteisto on esitetty kaaviokuvana kuvassa 4.



Kuva 4. Tavanomaisen ICP-OES-laitteiston kaaviokuva (muokattu).²⁶

Plasmaemissiospektrometriassa näyte syötetään nestemäisenä aerosolina kuumaan plasmaan, jossa näyte hajoaa atomeiksi ja ioneiksi. Korkean energian ja lämpötilan vuoksi plasma pakottaa atomien ja ionien elektronit virittymään korkeammille energiatiloille.

Viritetyssä tilassa olevat atomit ja ionit kuitenkin palautuvat takaisin alemmille energiatiloille säteilyenergian siirtymien avulla emittoimalla sähkömagneettista säteilyä. Virittymisen ja takaisin alemmille energiatiloille palautumisen seurauksena saadaan aikaan emissioviivat, joita varsinaiseen mittaukseen käytetään. Emittoituvien säteiden aallonpituuksien avulla voidaan selvittää mitä alkuaineita näyte sisältää ja emittoituvan säteilyn intensiteetin avulla voidaan määrittää alkuaineen pitoisuus näytteessä.²⁶⁻²⁸

ICP-OES-tekniikka soveltuu hyvin myös pyyhintänäytteiden analysointiin, sillä pyyhintänäyteliinasta on todella helppo liuottaa siihen kerääntyneet metallipölyt happojen avulla. Tällä tavoin kiinteästä pyyhintänäyteliinasta saadaan nopeasti valmistettua liuosmainen näyte. ICP-OES:n laajan mitta-alueen avulla saadaan myös helposti selville mitä alkuaineita näytepöly sisältää. Esimerkiksi teollisuushallin pinnoilta ja ilmasta saattaa löytyä jopa useita kymmeniä erilaisia metallipölyjä ja metalliyhdisteitä.

3.1. Näytteensyöttöyksikkö

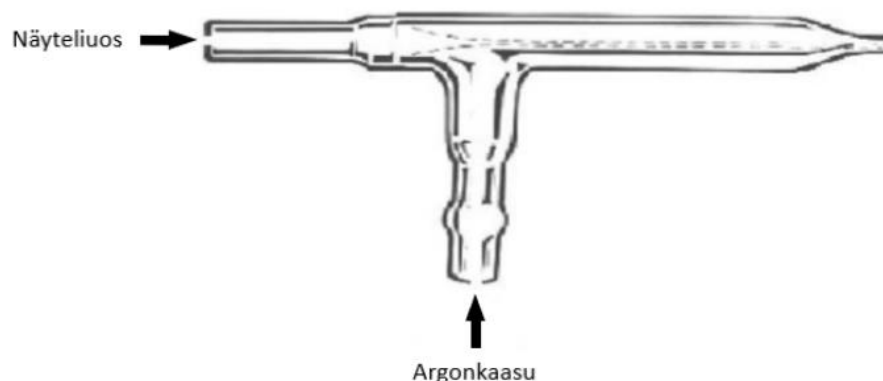
Näytteensyötössä analysoitava näyteliuos muutetaan näyteaerosoliksi ja kuljetetaan plasmalle. ICP-OES-laitteiston näytteensyöttöyksikkö koostuu pumpusta, sumuttimesta ja sumutuskammioista. Tavallisin pumpputyyppi, jonka avulla näyteliuos saatetaan liikkeelle, on letkupumppu. Näytteensyöttöyksikkö on yksi ICP-OES-laitteiston tärkeimpiä kokonaisuuksia, sillä näytteensyötöllä ja sen onnistuvuudella on suuri vaikutus tulosten luotettavuuteen ja analyysin onnistuvuuteen.^{26,27,30}

3.1.1. Sumutin

ICP-OES-tekniikassa nestemäinen näyte pumpataan letkupumpun avulla sumuttimelle. Sumutin on ICP-OES-laitteiston näytteensyöttöyksikön osa, jonka tehtävänä on muuttaa nestemäinen näyteliuos hienojakoiseksi aerosoliksi. Sumutusprosessi on yksi ICP-OES:n kriittisimmistä vaiheista, sillä sumutus vaikuttaa suuresti analyysin toistettavuuteen. Ideaalisessa tapauksessa sumutin onnistuisi muuttamaan kaiken näyteliuoksen aerosoliksi ja kaikki näyte kulkeutuisi plasmalle.^{26,27,30}

ICP-OES-tekniikassa on pääasiassa käytössä kahdenlaisia sumutintyyppejä. Ensimmäinen on pneumaattinen sumutin, jossa näyteliuos muutetaan aerosoliksi paineilman avulla. Toinen sumutintyyppi on ultraäänisumutin, jossa näyteliuos saatetaan aerosolimuotoon äänitaajuuksien avulla. Näistä kahdesta sumutintyyppistä yleisempiä ovat pneumaattiset sumuttimet.^{26,27,30}

Pneumaattisessa sumutuksessa käytetään suuria kaasun virtausnopeuksia hienojakoisen näyteaerosolin aikaansaamiseksi. Kaikista yleisin pneumaattinen sumutin on konsentrisen sumutin, joka valmistetaan lasista tai kvartsista. Konsentrisessa sumuttimessa näyteliuos kulkeutuu kapillaariputkea pitkin alipaineistetulle alueelle, joka syntyy kapillaariputken päähän nopean argonkaasuvirtauksen seurauksena. Alipaineen ja nopean kaasuvirtauksen seurauksena näyteliuos hajoaa hienojakoiseksi aerosoliksi. Perinteinen konsentrisen sumutin on esitetty kuvassa 5. Konsentrisella sumuttimella on todella hyvä herkkyys ja stabiilisuus, mutta sillä on myös suurempi mahdollisuus tukkeutua.^{26,27,30}



Kuva 5. Konsentrisen sumutin (muokattu).²⁶

Toinen yleinen pneumaattinen sumutintyyppi on ristivirtaussumutin. Ristivirtaussumuttimessa argonkaasu virtaa vaakatasossa kaasuvirtauskapillaaria pitkin suurella nopeudella sumutuskammioon ja näytteensyöttökapillaari on 90° kulmassa kaasuvirtauskapillaariin nähden. Nopea argonkaasuvirtaus aiheuttaa alipaineen näytteensyöttökapillaarin kärkeen, jonka seurauksena näyteliuos kulkeutuu kohti argonkaasuvirtausta. Ristivirtaussumuttimella syntyvä näyteaerosoli ei ole yhtä hienojakoista

kuin konsentrisella sumuttimella, mutta sen tukkeutumisriski on huomattavasti pienempi.^{26,27,30}

Ultraäänisumutuksessa näyteliuos pumpataan ultraäänien värisyttämälle muuntimelle. Ultraäänien eri taajuuksien värähtelyt saavat näyteliuoksen hajoamaan todella hienojakoiseksi aerosoliksi, jolloin aerosolin muodostuminen tapahtuu erillään argonkaasuvirtauksesta. Ultraäänisumutuksessa sumutettavan näyteaerosolin määrä on korkea ja sen vesipitoisuus on myös korkeampi kuin pneumaattisessa sumutuksessa. Tämän vuoksi ultraäänisumutinta käytettäessä on näytteensyöttöyksikössä oltava erillinen haihdutusyksikkö heti sumuttimen jälkeen. Ultraäänisumutuksessa plasmalle kulkeutuu enemmän näytettä kuin pneumaattisessa sumutuksessa ja ultraäänisumutus onkin noin 10 – 20 % tehokkaampaa, ja sen herkkyys on noin 10 – 50 kertaa parempi kuin pneumaattisessa sumutuksessa. Ultraäänisumutuksessa näyteliuos ei kuitenkaan saa sisältää liukenemattomia näytepartikkeleita, jonka vuoksi ultraäänisumuttimet voivat olla epävakaista ja siksi ne eivät ole käytössä yhtä paljon kuin pneumaattiset sumuttimet.^{26,27,30}

3.1.2. Sumutuskammio

Sumuttimen tuottama näyteaerosoli kulkeutuu sumutuskammion kautta plasmasoihdulle. Vain kaikista hienojakoisimmat näyteaerosolipisarat hajoavat, höyrystyvät, atomisoituvat, ionisoituvat ja virittyvät tehokkaasti plasmassa. Tämän vuoksi suurimmat näyteaerosolipisarat on poistettava ennen näytteen kulkeutumista plasmalle. Näytteensyöttöyksikön pumppausjärjestelmä saattaa myös aiheuttaa epätasaisuutta näytevirtaukseen ja sumutuskammion toinen tehtävä onkin tasata näytevirtausta.

Sumutuskammio päästää lävitseen aerosolipisarat, joiden halkaisija on enintään 10 µm. Tavallisesti sumutuskammion läpi plasmalle kulkeutuukin vain 1 – 5 % varsinaisesta näytteestä ja loput näytteestä kulkeutuu sumutuskammion pohjalta jäteastiaan. Tavallisesti sumutuskammiot valmistetaan kvartsista, mutta ne voidaan valmistaa myös muunlaisesta hyvin korroosiota kestävästä materiaalista, jolloin niiden läpi voidaan ajaa hyvin väkeviä

happoja sisältäviä näyteliuoksia, esimerkiksi fluorivetyhapon avulla valmistettuja näyteliuoksia.^{26,27,30}

3.2. Induktiivisesti kytketty plasma (ICP) - plasmayksikkö

Plasmayksikkö sisältää plasmasoihdun, jonka rakenne koostuu kolmesta sisäkkäin olevasta putkesta. Jokaiseen putkeen tulee oma kaasuvirtauksensa. Kaikista uloimmaisen putken läpi kulkee argonkaasuvirtaus, joka jäähdyttää plasmasoihdun lasiseinämiä ja estää lasin sulamisen. Kaasun virtausnopeus putken sisällä on 8 – 15 l/min. Keskimmäisen putken kaasuvirtaus toimii apukaasuna, joka avustaa näyteaerosolin kulkeutumista plasmalle. Tavallinen kaasun virtausnopeus keskimmaisessä putkessa on 1,0 l/min. Kaikista sisimmäisessä putkessa, jota kutsutaan myös injektoriputkeksi, kulkee itse näyteaerosoli kantajakaasun kuljettamana.^{26,27}

Plasmakaasun korkea energia ja lämpötila saadaan synnytettyä radiotaajuusgeneraattorin (RF-generaattori) avulla, joka ionisoi plasmakaasun. RF-generaattori on kytketty kuparikelaan, jonka sisäpuolelta plasmakaasu virtaa. Kuparikelaan syötetään korkeatehoista sähkövirtaa tavallisesti 0,5 – 2,0 kW:n teholla ja tavallisimmin RF-generaattorissa käytetty taajuus on joko 27 MHz tai 40 MHz riippuen laitevalmistajasta. Kelan läpi kulkeva korkeatehoinen sähkövirta saa aikaan magneettikentän, jonka nopean muuttumisen avulla saadaan tuotettua vapaita elektroneja. Argonkaasun virratessa tangentiaalisesti kaikista kolmesta plasmasoihdun putkesta, plasma synnytetään ionisoimalla aluksi hieman argonatomeja sähkökipinän avulla. Kelan korkea energia muuttuu tuotettujen elektronien liike-energiaksi kiihdyttämällä niitä. Tämän seurauksena kiihdytetyt elektronit törmäävät argonatomeihin, joiden ulkoelektronit irtoavat törmäyksen seurauksena ja argonatomista muodostuu positiivinen argonioni. Argonatomit ja elektronit oskilloivat magneettikentän sisällä törmäillen toisiinsa, jolloin argonkaasun törmäysionisaatio jatkuu ketjureaktiona hajottaen kaasun plasmaksi. Lopulta pieni osa argonkaasusta saadaan ionisoitumaan. Plasma on siis seos, joka koostuu argonatomeista, -ioneista ja elektroneista. Syntyvän ICP-purkauksen lämpötila noin 6000 – 10000 K.^{26,27}

3.3. Emissiospektrometri

Sekä kvalitatiivinen että kvantitatiivinen informaatio näytteestä saadaan emissiosäteilystä, jota virittyneet atomit ja ionit emittoivat palautuessaan takaisin alemmille energiatiloille. Koska plasmassa emittoituneet spesiekit emittoivat säteilyä usealla eri aallonpituudella, kutsutaan plasmalta saatavaa säteilyä polykromaattiseksi säteilyksi. Polykromaattinen säteily täytyy jakaa yksittäisiin aallonpituuksiin, jotta jokaisen atomin ja ionin emittoima säteily voidaan tunnistaa ja myös säteilyn intensiteetti tietyillä aallonpituuksilla voidaan siten määrittää ilman häiriöitä ja vierekkäisten emissioviivojen päällekkäisyyksiä.^{26,27} Koboltti ja kupari emittoivat molemmat säteilyä laajalla alueella ja taulukossa 9 on esitetty joitakin yleisesti käytettyjä mittausaallonpituuksia näille alkuaineille.

Taulukko 9. Tyypillisiä mittausaallonpituuksia koboltin ja kuparin emittoimalle säteilylle.³¹

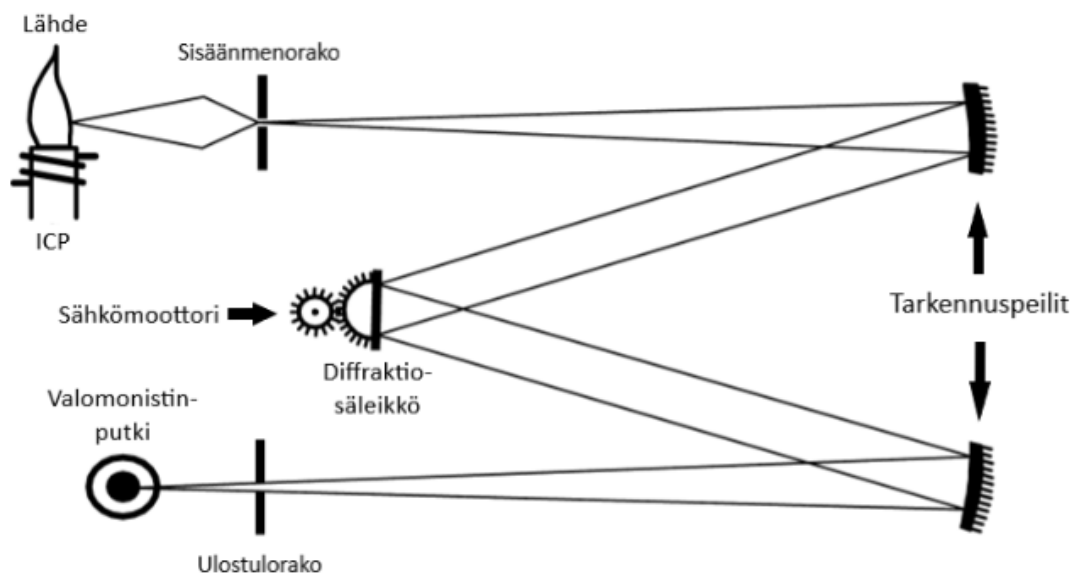
Mittausaallonpituuksia koboltille (nm)	Mittausaallonpituuksia kuparille (nm)
228,616	213,598
230,786	224,700
231,160	324,754
238,892	327,396

3.3.1. Optiikka

Emittoituvien valonsäteiden erottelu tapahtuu mono- tai polykromaattorin avulla. Monokromaattori mittaa yhden aallonpituuden kerrallaan, kun taas polykromaattori pystyy mittaamaan useaa eri aallonpituutta samanaikaisesti. Näiden molempien toiminta perustuu emissiosäteilyn ohjaamiseen koveran tai kuperan linssin avulla, joka kohdistaa plasmalta saapuvan säteilyn spektrometriosan sisääntulorakoon.^{26,27}

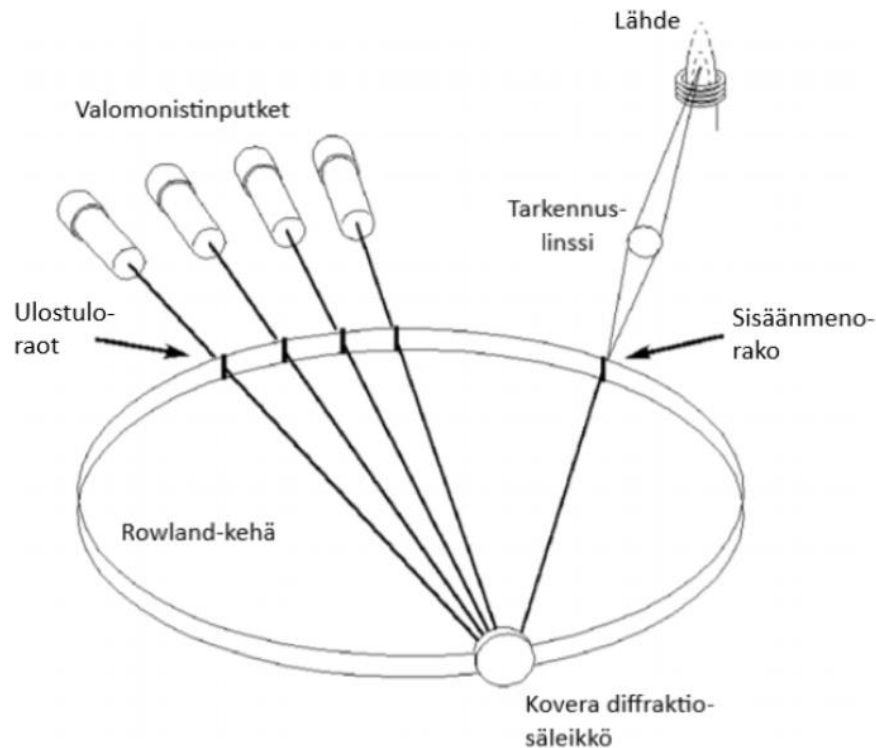
Monokromaattorissa on vain yksi säteilyn ulostulorako ja vain yksi detektori. Monialkuaineanalyysi suoritetaan monokromaattorilla skannaamalla plasmalta tulevaa

emissiosäteilyä nopeasti eri aallonpituuksilla. Tämä tapahtuu joko muuttamalla diffraktiohilan kulmaa tai liikuttamalla ulostulorakoa ja ilmaisinta sähkömoottorin avulla.^{26,27} Yksi käytetyimmistä monokromaattorityypeistä on Czerny-Turner-monokromaattori, jonka rakenne on esitetty kuvassa 6.



Kuva 6. Czerny-Turner-monokromaattorin rakenne (muokattu).²⁶

Polykromaattorissa emissiosäteilylle on useita ulostulorakoja ja jokaisella aukolla on oma detektorinsa, joka on perinteisesti valomonistinputki. Jokainen polykromaattorin ulostulorako on kohdistettu jonkin tietyn alkuaineen atomin tai ionin emissioviivalle. Tällä tavalla on mahdollista suorittaa samanaikainen analyysi usealle eri alkuaineelle, jonka vuoksi polykromaattorit ovat todella nopeita analyysien suorittamisessa.^{26,27,29} Kuvassa 7 on esitetty Paschen-Runge-polykromaattorin rakenne. Toinen suosittu ja samalla kaikista yleisin polykromaattorityyppi on Echelle-polykromaattori.



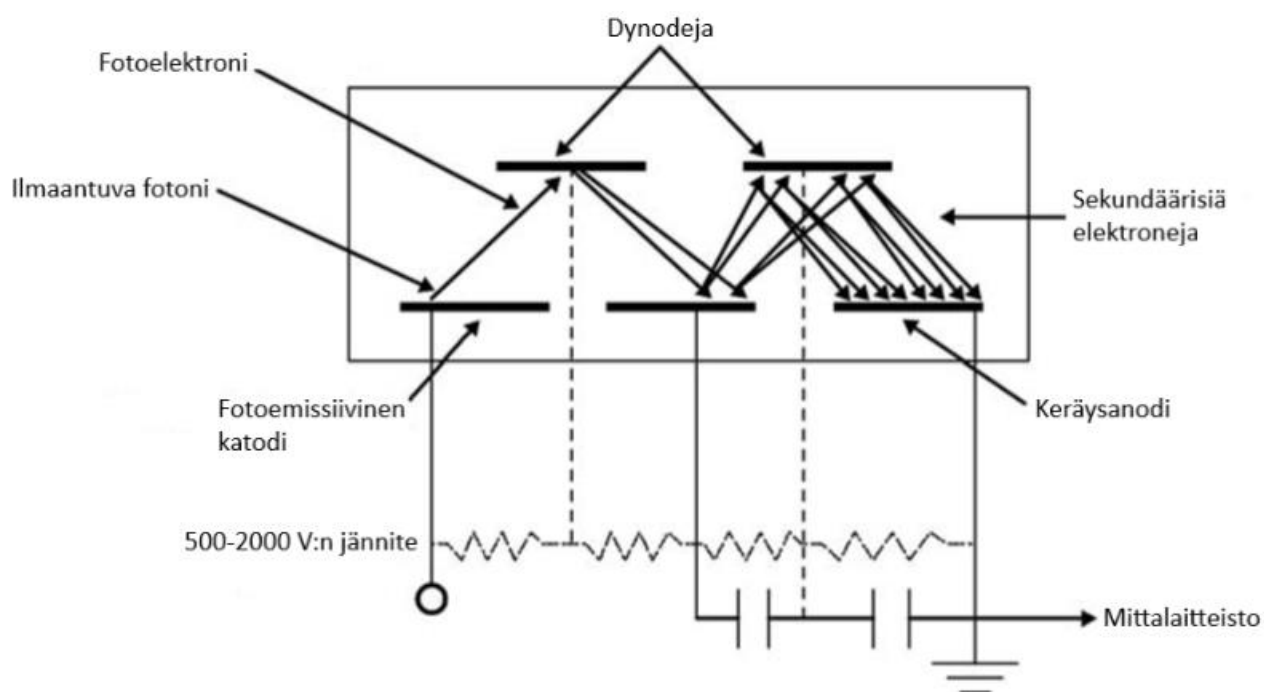
Kuva 7. Paschen-Runge-polykromaattorin rakenne (muokattu).²⁷

3.3.2. Detektori

Kun emissioviivojen erottelu on tapahtunut, suoritetaan varsinainen detektointi valoherkällä detektorilaitteella. Detektorin tehtävä on muuttaa ICP-OES-laitteiston tuottama säteilyenergia sellaiseen muotoon, että sen mittaaminen on mahdollista. Vanhimmat detektorit olivat valomonistinputkia, mutta nykyään käytössä olevat detektorit ovat CTD-detektoreja tai puolijohdedetektoreja.^{26,27}

Perinteinen valomonistinputki sisältää kaksi valoherkkää osaa, jotka ovat fotokatodi ja keräysanodi. Katodin ja anodin välillä on myös paljon elektrodeja, joita kutsutaan dynodeiksi. Optiikalta tuleva säteily kohtaa ensimmäisenä fotokatodin, josta vapautuvat fotoelektronit kiihdytetään potentiaalieron avulla niiden kulkiessa kohti dynodia, joka taas vapauttaa kahdesta viiteen sekundääristä elektronia jokaista siihen osuvaa virittynyttä elektronia kohden. Ensimmäiseltä dynodilta vapautuneet elektronit törmäävät seuraavan dynodiin, joka jälleen vapauttaa kahdesta viiteen elektronia ja tämä prosessi jatkuu jokaisen dynodin

kohdalla aiheuttaen elektronien moninkertaistumisen. Tavallisesti valomonistinputki sisältää 9-16 dynodia. Viimeisen dynodin jälkeen kaikki vapautuneet elektronit kulkeutuvat keräysanodille. Prosessin aikana elektronien synnyttämä sähkövirta vastaa valomonistinputkelle saapuneen emissiosäteilyn intensiteettiä. Intensiteettiin vaikuttaa alkuaineen pitoisuus näytteessä. Valomonistinputken suurimmat edut ovat sen hyvä herkkyys ja suhteellisen laaja spektraalinen alue. Lisäksi sen vastealue kattaa jopa yhdeksän suuruusluokkaa säteilyn intensiteetin avulla määritettävälle alkuainepitoisuudelle.^{26,27} Valomonistinputken toimintaa on havainnollistettu kuvassa 8.



Kuva 8. Valomonistinputken toiminta (muokattu).²⁶

3.4. Häiriöt ICP-OES-tekniikassa sekä niiden minimointi

ICP-OES-tekniikassa useat erityyppiset häiriöt ovat mahdollisia monessa analyysin vaiheessa. Kaikista yleisimmät häiriöt ICP-OES-tekniikassa ovat spektraaliset häiriöt sekä mahdolliset näytteensyötön häiriöt.

3.4.1. Näytteen syötön häiriöt

Sumutusjärjestelmän toimivuus ja tehokkuus vaikuttavat suuresti ICP-OES-analyysin toistettavuuteen ja tarkkuuteen. Koska vain hyvin pieni osa näytteestä kulkeutuu sumutuksesta plasmalle, täytyy kalibrointiliuosten ja varsinaisten näyteliuosten matriisien olla lähes samanlaisia, jolloin saadaan estettyä mahdollisen sumutusvirheen tapahtuminen. Jos näytteen matriisi muuttuu, niin tämän seurauksena myös alkuaineiden virittämiseen tarvittava energia voi myös muuttua. Tämä taas vaikuttaa alkuaineen emissiosignaalin voimakkuuteen väärentäen saatua tulosta, joka voi johtaa virheelliseen analyysitulokseen.^{27,30}

Näytteen syötön aiheuttamia häiriöitä saattaa myös ilmaantua, jos ICP-OES-laitteistosta on vaihdettu osia esimerkiksi laitehuollon yhteydessä. Osia, jotka saattavat vaihdettaessa vaikuttaa näyteliuoksen matriisiin ovat letkut, sumutin ja sumutuskammio.³⁰

3.4.2. Spektraaliset häiriöt

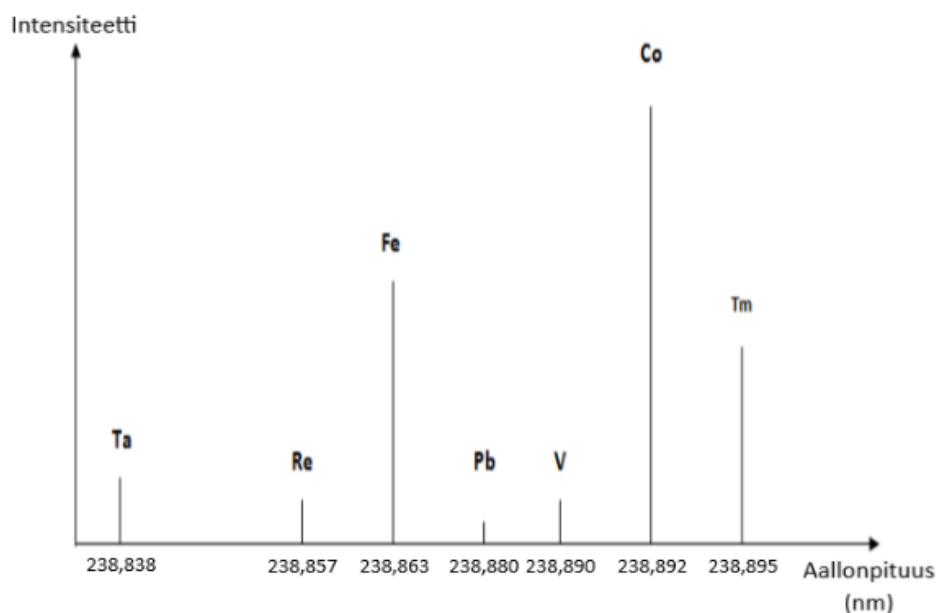
Korkea lämpötila sekä voimakas emissio saavat aikaan spektraalisia häiriöitä. Koska plasmalähteeltä tuotettu emissiospektri sisältää todella paljon emissioviivoja, aiheutuu spektraalisia häiriöitä paljon ja niiltä onkin mahdotonta välttyä kokonaan^{28,32}. Spektraaliset häiriöt johtuvat spektrien emissioviivojen päällekkäisyyksistä, joissa emissioviivat ovat joko osittain tai kokonaan toistensa päällä aiheuttaen spektraalista peittämää. Kolme yleisintä spektraalista häiriötyyppiä ovat suora emissioviivojen päällekkäisyys, taustan kohoaminen sekä monimutkainen tausta.²⁷

Suora emissioviivojen päällekkäisyys johtuu mono- tai polykromaattorin ulostulorakojen läpi kulkevasta emissiosäteilystä. Koska ulostuloraolla on jokin tietty leveys, se päästää lävitseen säteilyä yhden tietyn aallonpituuden sijaan pieneltä aallonpituusalueelta, jonka vuoksi ei ole mahdollista tutkia vain yhtä tarkkaa aallonpituutta. Tämän vuoksi emissioviivat saattavat olla päällekkäin aiheuttaen toistensa peittävyyttä, sillä ne läpäisevät optiikan samalla spektraalisella alueella.²⁷

Taustan kohoaminen on kaikista yleisin spektraalinen häiriötyyppi ICP-OES-tekniikassa ja tämän häiriötyypin korjaus on myös kaikista helpointa. Häiriö syntyy, kun taustan intensiteetissä tapahtuu muutos pienellä alueella, joka on tyypillisesti noin 0,5 nm molempiin suuntiin määritettävän alkuaineen emissioviivasta. Häiriön seurauksena määritettävän alkuaineen tausta voi joko nousta tai laskea.²⁷

Monimutkainen tausta syntyy, kun taustan intensiteetti vaihtelee voimakkaasti määritettävän alkuaineen emissioviivan molemmilla puolilla. Tämä johtuu yleensä monista voimakkaista ja lähekkäin sijaitsevista emissioviivoista, joista jotkut saattavat jopa aiheuttaa emissioviivojen keskinäistä suoraa spektraalista peittämää.²⁷

Koboltti emittoi säteilyä laajalla aallonpituusalueella, mutta tehokkaasti säteilyä emittoituu aallonpituusalueella 236,379 – 238,892 nm.³³ Kuvassa 9 on esitetty emissioaallonpituudella 238,892 nm koboltin määrittystä häiritseviä muita alkuaineita niille tyypillisillä emissioaallonpituuksilla. Kuvan tapauksessa häiriöitä aiheuttavat alkuaineet kohottavat koboltin taustaa spektrissä, mutta myös emissioviivojen päällekkäisyys koboltin kanssa on mahdollista, jos näyte sisältää vanadiinia (V) ja tuliumia (Tm).³³



Kuva 9. Koboltin määrittystä emissioaallonpituudella 238,892 nm häiritseviä alkuaineita.³³

Myös kupari emittoi säteilyä laajalla aallonpituusalueella, minkä seurauksena kuparin määrittystä häiritseviä tekijöitä onkin todella paljon. Kuparille on myös tyypillistä emittoida säteilyä samanaikaisesti usealla eri emissioaallonpituudella. Tehokkaiden häiriöiden minimointimenetelmien takia tämä ei tuota ongelmia analyysien yhteydessä. Taulukossa 10 on esitetty joitakin kuparin määrittystä häiritseviä alkuaineita niille tyypillisillä emissioaallonpituuksilla.

Taulukko 10. Kuparin määrittystä häiritseviä alkuaineita sekä niiden emissioaallonpituuksia.³⁴

Kuparin emissioviiva/nm	Cu I	Cu I	Cu I	Cu II
Mittausaallonpituus (nm)	219,958	324,754	327,396	224,700
Häiritsevä alkuaine ja aallonpituus (nm)	Fe 219,864	Fe 324,648	Fe II 327,350	Fe II 224,691
	Al 219,916	Fe I 324,696	Ca 327,399	Fe 224,746
	Ti 219,927	Ti 324,715	Ti 327,405	Fe II 224,769
	Al 219,957	Fe II 324,717	Fe 327,445	-
Merkinnät Cu I, Cu II, Fe I ja Fe II tarkoittavat kuparin ja raudan atomi- sekä ioniviivoja, jotka saattavat ilmaantua samanaikaisesti eri emissioaallonpituuksilla.				

3.4.3. Häiriöiden minimointi

Näytteen syötön häiriöt ICP-OES-tekniikassa saadaan minimoitua hyvällä ja säännöllisellä laitehuollolla. Kaikista tärkeintä on puhdistaa näytteen syöttöyksikön komponentit huolellisesti sekä tarkistaa, että ne ovat ehjiä. Esimerkiksi sumutinta tarkistettaessa on varmistettava, ettei se ole tukossa tai että se ei vuoda. Lisäksi plasmasoihtu on tarkistettava säännöllisesti mahdollisten halkeamien varalta. Jos analysoidaan näytteitä, jotka sisältävät partikkeleita tai muita liuenneita kiinteitä aineita, saattaa injektoriputki tukkeutua joko

osittain tai kokonaan, jolloin plasmasoihtu täytyy puhdistaa. Jos näytteensyöttöyksikön letkut tai jokin muu osa vaihdetaan, täytyy uuden osan olla identtinen aikaisemman kanssa, jolloin näytteensyöttö muuttuu mahdollisimman vähän ja se vastaa aikaisempia analyysejä. Tämän lisäksi ICP-OES-laitteisto ja siitä saatava emissiospektri tulee tarkistaa säännöllisin väliajoin jollakin tunnetulla liuoksella.^{27,30}

Spektraalisista häiriöistä emissioviivojen päällekkäisyyttä saadaan minimoitua käyttämällä laitteistossa korkean resoluution spektrometriä, jonka avulla kaikista hyödyllisintä resoluutiota rajoittaa plasman emittoiman säteilyn synnyttämien emissioviivojen leveys. Tämän avulla esimerkiksi aallonpituudella 200 nm on resoluution oltava vähintään 150 000, jotta pystytään vastaamaan fyysisiä emissioviivojen leveyksiä. Resoluution kasvattaminen aina arvoon 300 000 asti vähentää emissioviivojen päällekkäisyyttä.^{28,35}

Spektraalisia häiriöitä voidaan minimoida myös kolmella muulla tavalla. Ensimmäisessä tavassa laitteen operoija voi jo ennen analyysiä valita määritettävälle alkuaineelle sellaiset mitattavat aallonpituudet, joita näytteen muut komponentit eivät häiritse.^{28,32} Vaihtoehtoisesti spektrin häiriön lähde voidaan tunnistaa analyysin jälkeen ja vähentää sen vaikutus mitatusta signaalista. Tätä varten on kuitenkin tunnettava etukäteen mitä alkuaineita ja/tai komponentteja näyte sisältää. Viimeinen tapa on käyttää niin kutsuttua faktorianalyysiä. Faktorianalyysin avulla useat lähekkäin olevat emissioviivat voidaan ilmoittaa yhtenä tekijänä, mutta haasteena tässä on sopivan emissioviivan valitseminen.²⁸

4. Yhteenveto

Koboltin ja kuparin laaja käyttö teollisuudessa aiheuttaa pakostakin näiden alkuaineiden ja niiden yhdisteiden kulkeutumista elimistöön monella tavalla, mutta kaikista yleisimmin ne päätyvät elimistöön hienojakoisena pölynä hengitysteiden kautta. Pitkäaikainen altistuminen korkeille koboltti- ja kuparipitoisuuksille voi johtaa useisiin vakaviin kroonisiin terveyshaittoihin, jonka vuoksi koboltin ja kuparin kontaminaation seuraaminen yleisen työhygienian kannalta on välttämätöntä, jotta tiedostetaan niitä pitoisuuksia, joille työntekijät saattavat altistua. Tämän lisäksi koboltilta sekä kuparilta osataan siten myös suojautua tarvittavin suojavälinein ja altistumista saadaan näin hillittyä.

Pyyhintänäytemenetelmä soveltuu hyvin pölymäisten koboltti- ja kupariyhdisteiden keräämiseen pyyhintänäytteiden avulla. Menetelmän avulla pölymäisiä näytteitä saadaan kerättyä helposti ja nopeasti sekä näytteenotto voidaan suorittaa useasta eri paikasta, jopa suoraan iholta. Lisäksi yksi suurimmista eduista ovat pyyhintänäyteliinujen useat erilaiset liuotusmahdollisuudet. Pyyhintänäytemenetelmä soveltuu erittäin hyvin kvalitatiivisten analyysien suorittamiseen, mutta kvantitatiiviset analyysit vaativat vielä lisää tutkimusta.

ICP-OES on monipuolinen mittaustekniikka varsinkin epäorgaanisessa analytiikassa ja sen avulla voidaan määrittää nopeasti ja helposti alhaisia koboltti- ja kuparipitoisuuksia. Tekniikan suurimmat edut ovat laitteen käytön helppous ja näytteiden nopeat sekä samanaikaiset analyysit. Suurimpana ongelmana ICP-OES-tekniikassa ovat spektraaliset häiriöt, joiden minimointi on kuitenkin varsin helposti suoritettavissa.

Pyyhintänäytemenetelmä yhdistettynä ICP-OES:n kanssa tarjoaa kokonaisuutena todella tehokkaan, nopean ja helpon tavan seurata koboltti- ja kuparipitoisuuksia pölymäisistä näytteistä sekä näiden alkuaineiden kontaminaation aiheuttamaa työperäistä altistumista. Kokonaisuuden avulla saavutetaan maksimaalinen tehokkuus työperäisen kontaminaation ja altistumisen seurantaan, jonka avulla osataan huolehtia paremmasta työhygieniasta ja vaarallisilta yhdisteiltä suojautumisesta. Tämän avulla koboltti- ja kupariperäisten altistumisten aiheuttamat vakavat krooniset terveyshaitat saadaan minimoitua ja yleinen työterveys pidettyä korkealla tasolla.

5. Lähdeviitteet

1. U.S. EPA. A Literature Review of Wipe Sampling Methods for Chemical Warfare Agents and Toxic Industrial Chemicals. U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC, EPA/600/R-11/079, **2007**.
2. McDonald, Lauren T., et al. "Extending Wipe Sampling Methodologies to Elements Other than Lead." *J. Environ. Monit.*, vol. 13, no. 2, **2011**, pp. 377–383.
3. Ashley, Kevin, et al. "Review of Standards for Surface and Dermal Sampling." *Surface and Dermal Sampling*.
4. Harper, Martin, et al. "Portable XRF Analysis of Occupational Air Filter Samples from Different Workplaces Using Different Samplers: Final Results, Summary and Conclusions." *Journal of Environmental Monitoring*, vol. 9, no. 11, **2007**, p. 1263.
5. Harper, Martin, et al. "A Comparison of Methods and Materials for the Analysis of Lead Wipes." *Journal of Environmental Monitoring*, vol. 4, no. 6, **2002**, pp. 1025–1033.
6. Septon, Jerry, et al. "METAL AND METALLOID PARTICULATES IN WORKPLACE ATMOSPHERES (ICP ANALYSIS)." *Sampling and Analytical Methods | Metal and Metalloid Particulates in Workplace Atmospheres (ICP Analysis) - ID125G | Occupational Safety and Health Administration*, (OSHA), Nov. **1988**
7. Deziel, Nicole C., et al. "Comparison of Wipe Materials and Wetting Agents for Pesticide Residue Collection from Hard Surfaces." *Science of The Total Environment*, vol. 409, no. 20, **2011**, pp. 4442–4448.
8. http://www.envexp.com/products/2-Metals/MAS-Metals_Analysis_Supplies/GW-GhostWipes_for_Lead (Haettu 23.1.2020).
9. Cao, Zhiguo, et al. "Preliminary Assessment on Exposure of Four Typical Populations to Potentially Toxic Metals by Means of Skin Wipes under the Influence of Haze Pollution." *Science of The Total Environment*, vol. 613-614, **2018**, pp. 886–893.
10. Day, Gregory A, et al. "Characterization of Exposures among Cemented Tungsten Carbide Workers. Part II: Assessment of Surface Contamination and Skin Exposures to Cobalt, Chromium and Nickel." *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, vol. 19, no. 4, **2008**, pp. 423–434.
11. Kettelarij, Jolinde, et al. "Contamination of Skin and Surfaces by Cobalt in the Hard Metal Industry." *Contact Dermatitis*, vol. 79, no. 4, **2018**, pp. 226–231.
12. Hedmer, Maria, and Gertrud Wohlfart. "Hygienic Guidance Values for Wipe Sampling of Antineoplastic Drugs in Swedish Hospitals." *Journal of Environmental Monitoring*, vol. 14, no. 7, **2012**, pp. 1968.
13. McArthur, B., **1992**. Dermal Measurement and Wipe Sampling Methods: A Review. *Applied Occupational and Environmental Hygiene*. 7(9): 599-606.
14. Liden, Carola, et al. "Assessment of Skin Exposure to Nickel, Chromium and Cobalt by Acid Wipe Sampling and ICP-MS." *Contact Dermatitis*, vol. 54, no. 5, **2006**, pp. 233–238.

15. Lidén, Carola, et al. "Deposition of Nickel, Chromium, and Cobalt on the Skin in Some Occupations – Assessment by Acid Wipe Sampling." *Contact Dermatitis*, vol. 58, no. 6, **2008**, pp. 347–354.
16. <https://www.scpscience.com/en/products/details?id=010-501-210&name=digiprep-jr-100ml-12-pos-115v230v> (Haettu 26.2.2020).
17. Paustenbach, Dennis J, et al. "A Review of the Health Hazards Posed by Cobalt." *Critical Reviews in Toxicology*, U.S. National Library of Medicine, Apr. **2013**.
18. Kiilunen, Mirja. "Koboltti Ja Sen Epäorgaaniset Yhdisteet." *Www.ttl.fi*, Työterveyslaitos, 2012, www.ttl.fi/wp-content/uploads/2016/11/Koboltti.pdf.
19. Roig-Navarro, A.f., et al. "An Assessment of Heavy Metals and Boron Contamination in Workplace Atmospheres from Ceramic Factories." *Science of The Total Environment*, vol. 201, no. 3, **1997**, pp. 225–234.
20. Klasson, Maria, et al. "Biological Monitoring of Dermal and Air Exposure to Cobalt at a Swedish Hard Metal Production Plant: Does Dermal Exposure Contribute to Uptake?" *Contact Dermatitis*, vol. 77, no. 4, **2017**, pp. 201–207.
21. Stefaniak, Aleksandr B, et al. "Characterization of Exposures among Cemented Tungsten Carbide Workers. Part I: Size-Fractionated Exposures to Airborne Cobalt and Tungsten Particles." *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, vol. 19, no. 5, **2008**, pp. 475–491.
22. Arar, Sharif, et al. "Elemental Contamination in Indoor Floor Dust and Its Correlation with PAHs, Fungi, and Gram+/- Bacteria." *International Journal of Environmental Research and Public Health*, MDPI, 23 Sept. **2019**.
23. Stern, Bonnie Ransom. "Essentiality and Toxicity in Copper Health Risk Assessment: Overview, Update and Regulatory Considerations." *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, vol. 73, no. 2-3, **2010**, pp. 114–127.
24. "Kupari Ja Sen Epäorgaaniset Yhdisteet." <https://valtioneuvosto.fi/>, Työturvallisuussäännöksiä Valmistelevalle Neuvottelukunta, 28 May **2015**.
25. "Valto: HTP-ARVOT 2018. Haitallisiksi Tunnetut Pitoisuudet." *Valto Etusivu*, Sosiaali- Ja Terveysministeriö, 23 July **2018**, julkaisut.valtioneuvosto.fi.
26. Cazes, Jack, and Galen Wood Ewing. *Analytical Instrumentation Handbook, Third Edition*. Taylor and Francis, **2004**.
27. Boss, Charles B., and Kenneth J. Fredeen. *Concepts, Instrumentation and Techniques in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*. PerkinElmer Instruments, **2004**.
28. Olesik, John W. "Elemental Analysis Using ICP-OES and ICP/MS." *Analytical Chemistry*, vol. 63, no. 1, **1991**.
29. Hou, Xiandeng, et al. "Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry." *Wiley Online Library*, American Cancer Society, 9 Mar. **2016**, onlinelibrary.wiley.com.
30. Gaines, Paul. "Sample Introduction for ICP-MS and ICP-OES." *Inorganic Ventures*, Jan. **2005**.
31. Rezić, Iva, and Ilse Steffan. "ICP-OES Determination of Metals Present in Textile Materials." *Microchemical Journal*, vol. 85, no. 1, **2007**, pp. 46–51.

- 32.** Boumans, P. W. J. M. "Detection Limits and Spectral Interferences in Atomic Emission Spectrometry." *Analytical Chemistry*, vol. 66, no. 8, **1994**.
- 33.** Nenni, Lamia, and Mourad Amara. "A Multi-Line Analysis by ICP/OES of Cobalt in Complex Solutions at Different Instrument Setting." *Analytical Chemistry: An Indian Journal*, Trade Science Inc, 7 May **2016**.
- 34.** Daskalova, N., and Iv. Boevski. "Spectral Interferences in the Determination of Trace Elements in Environmental Materials by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry." *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 54, no. 7, **1999**, pp. 1099–1122.
- 35.** Barnard, Thomas W., et al. "Solid-State Detector for ICP-OES." *Analytical Chemistry*, vol. 65, no. 9, **1993**, pp. 1231–1239.